

パルス CVI 法により表面修飾した炭素材料のリチウムイオン電池 負極特性

Anode properties for lithium ion battery of surface-modified carbon materials using pressure-pulsed chemical vapor infiltration technique

大澤善美[†], 長谷川達郎[†], 近藤裕保[†], 横山翔大[†], 畑 陽子[†], 安倍 顕[†], 糸井弘行[†]
Yoshimi Ohzawa[†], Tatsuro hasegawa[†], Hiroyasu Kondo[†], Shota Yokoyama[†], Yoko hata[†],
Akira Abe[†], Hiroyuki Itoi[†]

Abstract Pyrolytic carbon (pyrocarbon) was coated on the anode carbon such as graphitized Mesocarbon Microbeads (MCMB) and natural graphites (NG) from 30 % C₃H₈-H₂ at 950 °C using pressure-pulsed chemical vapor infiltration technique. It was revealed from TEM, XRD and Raman spectroscopy that the crystallinity of pyrocarbon films was lower than that of the graphitized MCMB and NG as the core carbons. Large irreversible capacity was observed in the original core carbons in PC/EC/DEC (2:1:1 vol.%) electrolyte, however, irreversible capacity was reduced by coating with 3 mass% pyrocarbon, which would be attributed to the low crystallinity of pyrocarbon. Under the condition of high current density of 450 - 600 mA/g, capacities of the pyrocarbon-coated samples were higher than those of the original core carbons.

1. はじめに

リチウムイオン二次電池は、電気自動車やハイブリッドカーなどの車載用電源としての応用がなされつつあるが、その低温作動性能や高速充放電性能に問題が残されている。リチウムイオン電池の低温性能の向上には、低凝固点の電解質溶液プロピレンカーボネート(PC)の使用が必須であるが、現在、電池負極に使用されている高結晶性の黒鉛材料では、PC は連続的に分解され、また黒鉛自体も相関剥離などの構造破壊を起こすため、PC の使用は困難である¹⁾。近年、CVD (Chemical Vapor Deposition, 化学蒸着) 法により既存の負極用炭素材料の表面修飾を行うことによる、表面ナノ構造の最適化が検討されている。例えば、黒鉛系負極材料の表面に、CVD 法で熱分解炭素膜をコーティングし、低温特性に優れた PC (Propylene carbonate) 系電解液中での分解の抑制について検討が進められている^{2,3)}。この場合、PC の分解は、黒鉛のような結晶性の非常に高い炭素でおきるので、黒鉛コアへ結晶性の低い炭素をコーティングすることが目

的となる。一方、高速充放電特性に関して負極炭素を考えた場合、炭素への Li イオンの挿入脱離は、炭素の結晶子のエッジ面を介して起きるので、結晶子が小さい炭素の方が Li イオンの出入口が多くなり、高速充放電特性には有利であると推察される。しかし、現在の天然黒鉛や人造黒鉛の結晶性は高く、結晶子のサイズも大きい。この場合も、黒鉛コアの表面に結晶子の小さい炭素をコーティングすることが特性向上に効果があるのではないかと考えられる。本研究では、均一成膜に優れたパルス CVD/CVI 法⁴⁻¹⁰⁾を用いて、負極用黒鉛のうち、球状人造黒鉛 MCMB(メソカーボンマイクロビーズ, Meso-carbon Micro-beads), 及び天然黒鉛 NG (natural graphite) の表面結晶性を、プロパン-水素ガス原料の熱分解炭素被膜による表面修飾により制御し、炭素表面の結晶性が PC の分解、及び高電流密度下での負極容量へ及ぼす影響について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

[†] 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

コア炭素には、市販の人造黒鉛 MCMB (大阪ガスケミ

カル製, 平均粒径 $10\ \mu\text{m}$, 2800°C 黒鉛化品), 及び天然黒鉛 NG (SEC カーボン製, 平均粒径 $10\ \mu\text{m}$) を用いた。パルス CVI 処理中の粉体の飛散を防ぐため, 各黒鉛粉体を濾紙製容器に封入し, これを Ar 気流中, 1000°C で, 4 時間保持したものを基材として用いた。この黒鉛を封入した基材に, 典型的なパルス CVI 装置¹¹⁾を用いて, $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2(3:7)$ 原料ガスから熱分解炭素を析出させた。 0.7kPa 程度以下まで真空引きした石英製反応管内に, 原料ガスを 0.1MPa 程度まで瞬間的 (0.1 秒) に導入し, ここで所定時間保持 (保持時間) の後, 再度, 反応管内を真空引き (1 秒) した。これを 1 パルスとしてサイクルを繰り返した。本研究では, 保持時間は 1 秒とし, 反応温度は 950°C とした。

炭素試料の結晶性は, XRD (X-Ray Diffraction, Shimadzu, XD-610), およびラマン分光法 (RENISHAW, inVia Reflex 532St, レーザー源: Nd-YVO₄, 532nm) で評価し, また, 比表面積は, 窒素吸着装置 (Shimadzu, Tristar3000) を用いて BET (Brunauer- Emmett- Teller) 法で評価した。また, 表面形状を透過型電子顕微鏡 (TEM), 走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

充放電試験は, 北斗電工 HJSM-8 を用いて, ガラス製三極式セル中, 25°C で行った。作用電極は, 炭素粉末と, バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (呉羽化学工業製, PVDF) を溶解した N-メチル-2 ピロリドン, 炭素 80 mass%, PVDF 20 mass% となるように混合し, 混練後 Cu 集電体に塗布し, 120°C ・真空下で一晩乾燥して作製した。電池セルは Ar を満たしたグローブボックス内で組み立てた。対極, 参照極には Li 箔を, 電解液には, 1M LiClO₄ (EC/DEC=1:1, もしくは PC/EC/DEC=2:1:1, 1:1:1 vol.%) を用いた。放電 (Li 挿入), 充電 (Li 脱離) は, 電位範囲: $0.0\text{-}3.0\text{V}$, 電流密度: $60\text{-}600\text{mA/g}$ において評価した。

3. 結果と考察

Fig.1 に, パルス CVI 処理を行い, 35 mass% の熱分解炭素をコーティングした試料の TEM 写真を示した。表面に数十 nm の膜がコーティングされていることが分かる。Fig. 2 には, コーティング処理前の MCMB (写真 a) と NG (写真 e), パルス CVI 処理を行い熱分解炭素をコーティングした MCMB (写真 b - d) と NG (写真 f) の SEM 画像を示した。コーティング処理前の MCMB は球状, NG は鱗片状をしていることが分かる。熱分解炭素の析出量が 2.5 mass% と少ない場合は (写真 b), 処理前後の MCMB で表面形態に大きな差は見られない。Fig.1

の TEM 写真の膜厚と析出量から推定すると, 2.5 mass% の析出ではコーティング膜の膜厚は数 nm と著しく小さいため, 表面形状に顕著な差は現れなかったものと思われる。熱分解炭素の析出量が 26 mass% と大きくなると (写真 c), 表面にこぶ状の突起が観察される。NG の場合も析出量が多い写真 f において, こぶ状突起物の生成が認められる。また, 析出量が多い場合, 低倍率写真 (d) から分かるように, $10\ \mu\text{m}$ 程度の粒子が結着し, 数百 μm の大きな塊になっている。このような状態では, 電極への成形が困難であり好ましくない。SEM および TEM 観察において, 異なる位置から採取した試料について膜厚などを観察した結果, 比較的均一なコーティングがなされていることが分かった。本研究では, CVD 法のうち, パルス CVD/CVI (Chemical Vapor Infiltration) 法を用いた。パルス CVD/CVI 法は, 反応系の真空引き, 原料ガスの瞬間充填, 微細孔内での析出のための保持を 1 パルスとした, 圧力を周期的に変動させる方法である。従来の流通型 CVD 法に比較して, フレッシュな原料ガスを瞬時に試料近傍に導入することができるため, 試料位置によらず均一にコーティングすることができたと推定される。

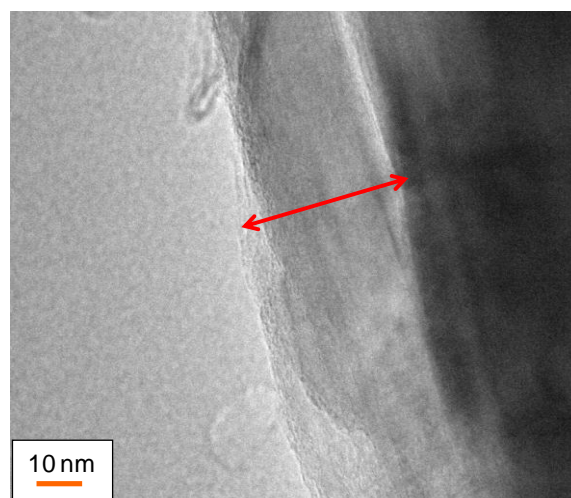


Fig. 1. TEM images of MCMB coated with 35 mass% pyrocarbon.

XRD 回折による結晶構造の評価から, 熱分解炭素の被覆により, (002)回折のピーク強度が大きく減少したが, (002)回折ピークから計算した d_{002} 値には大きな変化が無いことが分かった。この結果は, コアの黒鉛内部の結晶構造をほとんど変化させることなく, 結晶性の低い炭素膜で表面修飾できたことを示している。Table 1 には, コーティング処理前後の MCMB および NG のラマンスペ

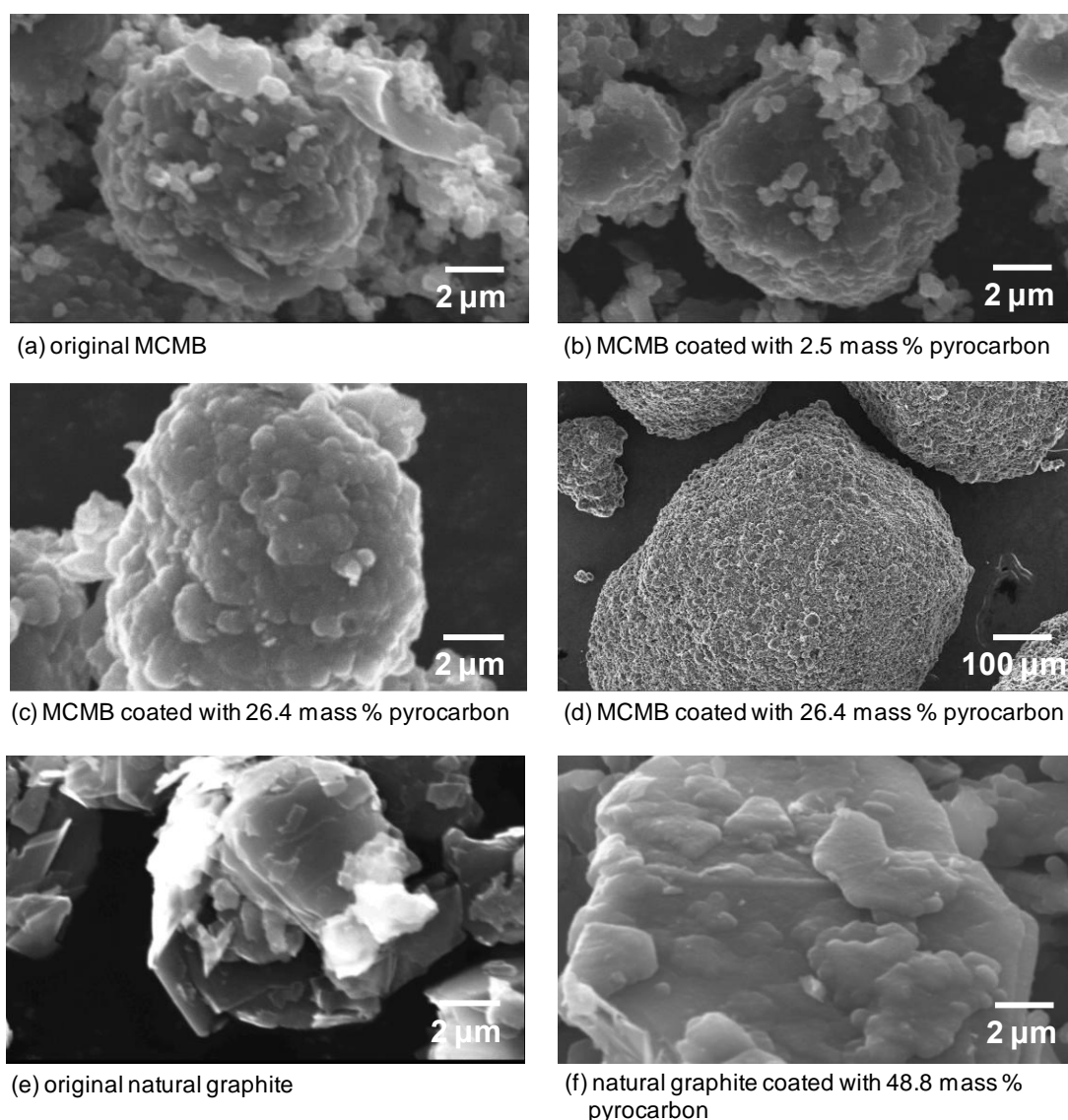


Fig. 1 SEM images of original graphite particles and pyrocarbon-coated samples.

クトルから計算した R 値, 及び BET 比表面積を示した。ここで R 値は, 黒鉛構造に起因する 1580cm^{-1} 付近の G バンドピーク強度に対する, 構造の乱れに起因した 1360cm^{-1} 近傍の D バンドピーク強度の比 (I_{1360}/I_{1580}) であり, 一般に黒鉛化度が高く結晶性が高い炭素ほど小さくなる。**Table 1** より, R 値は, MCMB ではコーティング前 0.19 からコーティング後 0.67 まで増加し, NG でも同様の傾向が見られることが分かる。この結果から, コア黒鉛の表面に, より結晶性の低い熱分解炭素がコーティングされたことがわかる。また, 処理前の MCMB の BET 比表面積は $2.3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, NG の比表面積は $8.3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ であったが, 10 mass% 程度の熱分解炭素膜のコーティングにより, いずれの黒鉛の場合も減少していることがわかる。

Table 1 Data of mass fraction of pyrocarbon, R value calculated from Raman spectra and BET surface area of original particles and pyrocarbon-coated samples.

Substrate	Mass fraction of pyrocarbon / mass%	R value	BET surface area / m^2g^{-1}
MCMB	0 (original)	0.19	2.3
MCMB	4.0	0.46	0.7
MCMB	10.3	0.67	0.4
NG	0 (original)	0.38	8.3
NG	5.8	1.26	4.3
NG	10.7	1.61	3.4

この結果は、ナノスケールで緻密な熱分解炭素の膜が、コア黒鉛粒子の表面に一樣に被覆されたことを示唆している。

Table 2 および **3** に、それぞれ、電流密度 60、及び 600 mA g^{-1} の場合について、PC を含まない EC/DEC=1:1 の電解液溶媒と、PC を含む PC/EC/DEC = 2:1:1 vol.% 電解液溶媒を用いたときの、パルス CVI 処理前後での MCMB の容量と初期クーロン効率を示す。2-15 mass% 程度の熱分解炭素をコーティングすることより初期クーロン効率が向上することが分かる。特に PC を含む電解液中で、効果が高いことが明らかである。前述のように、高結晶性の黒鉛材料では、PC は連続的に分解され、また黒鉛自体も層間剥離などの構造破壊を起こすが、結晶性の低い炭素の場合は、PC の連続した分解は起きないことが知られている。**Table 1** で述べたとおり、低結晶性の熱分解炭素のコーティングにより、黒鉛のエッジ面が被覆され、PC 分解の活性サイトが減少することにより、結果として PC

初期不可逆反応が抑制され、初期クーロン効率が向上したと推察している。

また、**Table 3** および **4** に、それぞれ、電流密度 60、600 mA g^{-1} の場合の、パルス CVI 処理前後での NG の容量と初期クーロン効率を示す。PC を含む電解液溶媒において、熱分解炭素のコーティングによって初期クーロン効率が向上する効果が MCMB の場合と同様に、NG においても明らかに認められる。又、容量の電流密度依存性を見ると、低電流密度 (60 mA g^{-1}) 下では、コーティング前後で容量 (Li^+ 脱離) に大きな差は見られないが、高電流密度 600 mA g^{-1} においては、3 mass% 前後のコーティングを行った試料の方が大きな容量が得られている。この結果は、充放電レートを高くすることによる容量低下が、コーティングにより小さく抑えられることを表している。例えば、60 mA g^{-1} での容量を 100 とした場合の 600 mA g^{-1} での容量は、PC を含まない電解液溶媒を用いた場合で、コーティング前では 58% まで低下するのに対し、コーテ

Table 2. Capacity and Coulombic efficiency data of original and pyrocarbon-coated MCMB at current density of 60 mA g^{-1} .

Electrolyte EC:DEC:PC	Mass fraction of pyrocarbon / %	Discharge capacity / mAh g^{-1}	Charge capacity / mAh g^{-1}	First coulombic efficiency / %
1:1:0 (no PC)	0 (pristine)	322	294	91
1:1:0 (no PC)	2.9	324	301	93
1:1:0 (no PC)	8.1	321	298	93
1:1:2	0 (pristine)	427	302	71
1:1:2	3.2	344	303	88
1:1:2	12.2	343	295	86

Table 3. Capacity and Coulombic efficiency data of original and pyrocarbon-coated MCMB at current density of 450 mA g^{-1} .

Electrolyte EC:DEC:PC	Mass fraction of pyrocarbon / %	Discharge capacity / mAh g^{-1}	Charge capacity / mAh g^{-1}	First coulombic efficiency / %
1:1:0 (no PC)	0 (pristine)	165	142	86
1:1:0 (no PC)	2.5	175	161	92
1:1:0 (no PC)	13.1	165	151	91
1:1:2	0 (pristine)	244	121	49
1:1:2	1.7	216	154	72
1:1:2	8.7	217	158	73

Table 4. Capacity and Coulombic efficiency data of pristine and pyrocarbon-coated natural graphites at current density of 60 mA g⁻¹.

Electrolyte EC:DEC:PC	Mass fraction of pyrocarbon / %	Discharge capacity / mAhg ⁻¹	Charge capacity / mAhg ⁻¹	First coulombic efficiency / %
1:1:0 (no PC)	0 (pristine)	426	355	83
1:1:0 (no PC)	3.2	392	360	92
1:1:1	0 (pristine)	551	353	64
1:1:1	3.7	396	358	90
1:1:2	0 (pristine)	901	335	37
1:1:2	3.1	424	363	86

Table 5. Capacity and Coulombic efficiency data of pristine and pyrocarbon-coated natural graphites at current density of 600 mA g⁻¹.

Electrolyte EC:DEC:PC	Mass fraction of pyrocarbon / %	Discharge capacity / mAhg ⁻¹	Charge capacity / mAhg ⁻¹	First coulombic efficiency / %
1:1:0 (no PC)	0 (pristine)	268	207	77
1:1:0 (no PC)	3.5	319	297	93
1:1:1	0 (pristine)	432	218	51
1:1:1	3.5	295	260	88
1:1:2	0 (pristine)	1538	169	11
1:1:2	2.4	284	232	82

ィング後の試料では 83%の低下で抑えられている。PC を含んだ電解液溶媒（例えば、PC/EC/DEC = 1:1:1vol.%）を用いた場合でも、コーティング前では 62%まで低下するのに対し、コーティング後の試料では 73%の低下で抑えられている。これらの結果より、熱分解炭素のコーティングはレート特性の向上に効果が高いことがわかる。PC 系では PC 分解生成物の抑制、黒鉛表面部分の構造劣化が抑えられ、リチウムイオンの挿入・脱離速度が増加したためと考えられるが、PC を含有していない系でもレート特性の向上が認められる。一般に結晶性の高い黒鉛の結晶子のサイズは 100 nm 以上と言われているが、熱分解炭素の結晶子の大きさは黒鉛よりかなり小さく、数 nm 程度とされている。リチウムイオンの挿入脱離は、結晶子と結晶子の間の境界にあるエッジ面を介して起きる。結晶子サイズが小さいほど、単位表面あたりのエッジの割合が多くなり、リチウムイオンの出入り口が増えることになる。これらより、結晶性が低く結晶子サイズ

が小さい熱分解炭素をコーティングした試料では、リチウムイオンの挿入・脱離速度が増加したものと推定している。

4. 結論

本研究では、人造黒鉛 MCMB および天然黒鉛を基質炭素として用い、パルス CVI 法により、熱分解炭素のコーティングを行い、表面構造の変化と、リチウムイオン二次電池負極特性との関係について検討した。析出した熱分解炭素の膜は緻密で、結晶性は基質の黒鉛より低いことがわかった。2-15 mass%程度の熱分解炭素コーティングにより初期クーロン効率が向上し、特に PC を含む電解液中で高い効果が得られた。又、高電流密度下において、2-15 mass%程度の熱分解炭素をコーティングした試料は、処理前の黒鉛より高い容量を示し、コーティン

グ処理は高レート特性の向上に効果的であることが分かった。

参考文献

- 1) 小久見善八, 「最新二次電池材料の技術」, シーエムシー, 東京, 1999.
- 2) M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, Y. Hara, Y. Adachi, “Effect of carbon coating on electrochemical performance of treated natural graphite as lithium-ion battery anode material”, *J. Electrochem. Soc.*, 147, pp. 1245-1250, 2000.
- 3) C. Ntarajan, H. Fujimoto, K. Tokumitsu, A. Mabuchi, T. Kasuh, “Reduction of irreversible capacity of a graphite anode by the CVD process”, *Carbon*, 39, pp. 1409-1413, 2001.
- 4) 大澤善美, 「パルス CVI によるリチウムイオン二次電池負極用炭素の表面修飾[2]～人造黒鉛粉体へのカーボンコーティング～」, 技術情報協会編, 「工業用炭素材料, ナノカーボン材料の表面処理 –ノウハウ–」(第 2 章 4 節[8]), 技術情報協会, pp. 194-197, 2011.
- 5) 大澤善美, 南川理恵子, 岡部拓美, 中島 剛, 「熱分解炭素で被覆した紙繊維炭素化物の構造とリチウムイオン電池負極特性」, 炭素, 233, pp. 140-144, 2008.
- 6) Y. Ohzawa, Y. Yamanaka, K. Naga and T. Nakajima, “Pyrocarbon-coating on powdery hard-carbon using chemical vapor infiltration and its electrochemical characteristics”, *J. Power Sources*, 146, pp.124-128, 2005.
- 7) 大澤善美, 「リチウムイオン二次電池用電極材料のための負極活物質の改質・表面修飾」, 技術情報協会編, 「Li 二次電池電極材料のスラリー調製」(第 1 章 1 節), 技術情報協会, pp. 5-24, 2009.
- 8) 大澤善美, 中島 剛, 「パルス CVI 法によるリチウムイオン電池負極用炭素の合成と表面修飾」, 表面, 46, pp. 116-131, 2008.
- 9) 大澤善美, 「CVI 法による炭素系複合材料の作製」, 炭素, 222, pp.130-139, 2006.
- 10) Y. Ohzawa, X. Cheng, T. Achiha, T. Nakajima, H. Groult, “Electro-conductive porous ceramics prepared by chemical vapor infiltration of TiN”, *J. Mater. Sci.*, 43, pp. 2812-2817, 2008.
- 11) 大澤善美, 「CVD/CVI 法によるリチウムイオン電池負極用炭素の表面修飾」, 炭素, 230, pp. 362-368, 2007.

(受理 平成 31 年 3 月 9 日)